

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 4 月 7 日 (07.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/031019 A1(51) 国際特許分類⁷: C22C 21/00, B32B 15/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012350

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 神鋼アルコア輸送機材株式会社 (KOBE ALCOA TRANSPORTATION PRODUCTS LTD.) [JP/JP]; 〒141-8688 東京都品川区北品川 5 丁目 9 番 1 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋所 晋 (SAISHO, Susumu) [JP/JP]; 〒321-4367 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 5 番地 株式会社神戸製鋼所真岡製造所内 Tochigi (JP). 植田 利樹 (UEDA, Toshiki) [JP/JP]; 〒

321-4367 栃木県 真岡市 鬼怒ヶ丘 1 5 番地 株式会社神戸製鋼所真岡製造所内 Tochigi (JP). 佐藤 文博 (SATO, Fumihito) [JP/JP]; 〒321-4367 栃木県 真岡市鬼怒ヶ丘 1 5 番地 株式会社神戸製鋼所真岡製造所内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 藤巻 正憲 (FUJIMAKI, Masanori); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 2 号 富国生命ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALUMINUM BRAZING SHEET

(54) 発明の名称: アルミニウムブレージングシート

(57) Abstract: An aluminum brazing sheet, which has a core material comprised of an aluminum alloy and, being clad on at least one surface thereof, a skin material comprised of another aluminum alloy having an electric potential baser than that of the core material, wherein the skin material is an aluminum alloy comprising 0.4 to 0.7 mass % of Mg, 0.5 to 1.5 mass % of Si and 0.4 to 1.2 mass % of Mn, and optionally 6 mass % or less of Zn, and the balanced amount of Al and inevitable impurities. The aluminum brazing sheet exhibits a satisfactorily high strength, and also is free from the occurrence of crimping failure during rolling for cladding and accordingly is excellent in productivity.

(57) 要約: アルミニウムブレージングシートは、アルミニウム合金からなる芯材と、この芯材の少なくとも片面にクラッドされ前記芯材よりも電位が卑なアルミニウム合金からなる皮材とを有する。前記皮材は、Mg : 0.4 乃至 0.7 質量%、Si : 0.5 乃至 1.5 質量%、Mn : 0.4 乃至 1.2 質量%を含有し、必要に応じて、更に Zn : 6 質量%以下を含有し、残部が Al 及び不可避免の不純物からなるアルミニウム合金である。これにより、高強度でありながら、クラッド圧延時の圧着不良が少なく、生産性が優れたアルミニウムブレージングシートが得られる。

明 細 書

アルミニウムブレージングシート

5 技術分野

本発明は自動車ラジエータのヘッダ及びサイドプレート等を使用されるアルミニウムブレージングシートに関し、特に、高強度及び高成形性を有し、更に生産性が優れたろう付用アルミニウムブレージングシートに関する。

背景技術

- 10 従来、自動車のラジエータのヘッダ及びサイドプレート等を使用されるろう付用アルミニウムブレージングシートとしては、芯材にJIS 3003等のAl-Mn系アルミニウム合金、ろう材に4045、4343等のAl-Si系アルミニウム合金、犠牲陽極として作用する皮材にAl-Zn系アルミニウム合金が使用されている。しかし、JIS 3003等のAl-Mn合金を芯材としたブレー
- 15 ジングシートのろう付後強度は110N/mm²程度であり、強度が不十分であると共に、耐食性も十分であるとはいえない。ろう付後強度を向上させるためには、芯材へMgを添加して強化する方法が有効であるが、このような材料を使用
- 20 してろう付を行う場合、特にノコックろう付法のように、Mgと反応し、脆い化合物を生成するフラックスを用いる場合においては、芯材にMgを添加したブ
- レージングシートはろう付性が著しく低下するため、芯材にMgを添加することは好ましくない。

- 一方、皮材に2質量%程度のMgを添加することが行なわれてきた(特開2000-210787号公報、特開2000-87163号公報)。これは、皮材にMgを添加することにより、ろう付加熱によって皮材から芯材にMgが拡散し、同時にろう材
- 25 から拡散したSiと結合してMg₂Siを形成することにより、高強度化を図るものである。

しかしながら、上述のように、高濃度のMgを含有した皮材と芯材とをクラッド圧延加工によって張り合わせた際には、圧着不良による製品表面のフクレが発生し、製品の歩留りが悪く、従って生産性が低くなるという問題点があった。

5 発明の開示

本発明の目的は、高強度でありながら、クラッド圧延時の圧着不良が少なく、生産性が優れたアルミニウムブレイジングシートを提供することにある。

本発明に係るアルミニウムブレイジングシートは、アルミニウム合金からなる芯材と、この芯材の少なくとも片面にクラッドされ前記芯材よりも電位が卑なアルミニウム合金からなる皮材と、を有するアルミニウムブレイジングシートにおいて、前記皮材は、Mg : 0.4乃至0.7質量%、Si : 0.5乃至1.5質量%、Mn : 0.4乃至1.2質量%を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金であることを特徴とする。

本発明によれば、皮材中のMg含有量を抑制し、Si及びMnを同時に添加することにより、クラッド圧延加工時の圧着不良を防止することができると共に、強度も十分に高くすることができ、これにより、生産性が優れた高品質のアルミニウムブレイジングシートを得ることができる。

このアルミニウムブレイジングシートにおいて、前記皮材は、更にZn : 6質量%以下を含有することが好ましい。また、例えば、前記皮材は前記芯材の片面にクラッドされており、前記芯材の他面には、ろう材が積層されている。

前記皮材のアルミニウム合金のSi含有量は、0.6乃至0.9質量%であることが好ましい。

前記皮材のアルミニウム合金のMn含有量は、0.6乃至1.0質量%であることが好ましい。

更に、前記芯材は、Si : 0.3乃至0.7質量%、Mn : 0.6乃至1.2質量%、Cu : 0.5乃至1.0質量%を含有することが好ましい。

また、本発明の皮材に含まれる不可避的不純物としては、Fe, Cu, Cr, Ti, Beがある。それらの元素の許容上限値は、Fe : 0.5質量%、Cu : 0.2質量%、Cr : 0.3質量%、Ti : 0.2質量%、Be : 10ppmである。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。皮材は、芯材よりも電位的に卑なる組成を有するものであり、この皮材と芯材との間に一定の電位差が確保されていればよい。

- 10 本発明は、このような皮材において、従来強度を高めるために多量にMgが添加されていたのを、そのMgの添加量を0.7質量%以下と極めて少なくし、このMg添加量が少ないことによる強度低下を、Si及びMnの添加によって補うことを特徴とする。そして、Mgの添加量が少ないことにより、芯材と皮材とを圧延加工により張り合わせた際に、フクレ等の圧着不良が生じることを防止できる。
- 15 15 このようにして、Mg量の抑制と、Si及びMnの添加により、アルミニウムブレージングシートの高強度と高生産性を実現することができる。

以下、皮材の成分添加理由及び組成限定理由について説明する。

Mg : 0.4乃至0.7質量%

- 20 Mgは、強度を確保するために0.4質量%以上添加する。このMg含有量は強度の点からは多く添加したほうが望ましいが、Mg含有量が多量であると、製造時のクラッド圧延においてフクレ等の圧着不良を生じるため、Mgは0.7質量%以下にする必要がある。

Si : 0.5乃至1.5質量%、好ましくは0.6乃至0.9質量%

- 25 Siは、Mnと共に皮材の強度を補強するために添加する。Siが0.5質量%未満では、強度向上の効果が無く、1.5質量%を超えると、Siは融点を低下させて、バーニング現象を発生させる虞があるほか、Si系の金属間化合物

を生じて、圧延加工性を劣化させる。Siのより好ましい範囲は、0.6乃至0.9質量%である。

Mn : 0.4乃至1.2質量%、好ましくは0.6乃至1.0質量%

5 Mnは、Siと共に添加されて皮材の強度を補強する。Mnが0.4質量%未満では強度向上の効果が無く、逆にMnが1.2質量%を超えると、Mnを含む巨大な晶出物が生成し、それによって圧延加工時に微小ひび割れが起こる。Mnのより好ましい範囲は0.6乃至1.0質量%である。

Zn : 6質量%以下

10 芯材として、電位が低いアルミニウム合金を使用する場合に、皮材の電位を芯材よりも卑にするためには、皮材にZnを添加することが有効である。Znの添加により、皮材の電位が低下し、芯材に対して皮材の電位を確実に卑電位とすることができる。この場合に、Zn含有量が6質量%を超えると、圧延加工性が低下する虞があるため、好ましくない。

15 皮材の犠牲陽極効果が十分に作用するためには、芯材の電位は皮材よりも貴である必要がある。芯材の組成は皮材より電位が貴であるように組成を選択すれば良く、例えば、Al-0.5Si-0.8Cu-1.2Mn合金（数値は全て質量%）等を使用しても良い。また、芯材中に含まれるMgは、強度を向上させるため、ろう付け性が阻害されない0.3質量%までは含んでも構わない。

20 芯材として好ましいアルミニウム合金は、Si : 0.3乃至0.7質量%、Mn : 0.6乃至1.2質量%、Cu : 0.5乃至1.0質量%を含有するものである。これに、更に、0.15質量%未満のCr又は0.2質量%未満のTiを選択的に添加してもよい。

25 ブレージングシートの層構成としては、芯材の片面に上記組成の皮材をクラッドした2層材、芯材の片面に上記皮材をクラッドし、他面にろう材をクラッドした3層材等がある。

ろう材の組成は特には限定しないが、例えば、JIS4045合金等のAl-

Si系合金、Al-Si-Zn系合金等を使用することができる。また、クラッドの際の皮材／芯材／ろう材間のクラッド率は、適用部位の要求特性に応じて任意に選択可能である。

- 次に、本発明の実施例及び比較例について説明し、本発明の効果について説明する。下記表1に示す組成の皮材を製造し、芯材（Al-0.5Si-0.8Cu-1.2Mn合金に、更にCr：0.1質量%及びTi：0.15質量%を添加したもの）及びJIS4045のろう材を、クラッド率を皮材（10%）／芯材（80%）／ろう材（10%）として、皮材にクラッドし、最終板厚1.2mmの3層クラッド材を作成した。圧着性は幅が200mm、長さが1000mmのクラッド材において、表面に発生したフクレの程度を目視で確認し、フクレの発生により切り捨てた部位を除いた製品の歩留が90%以上であったものを○、80～90%を△、89%未満しか得られなかったものを×とした。ろう付後強度は、本クラッド材を幅100mm、長さ230mmのサイズに切断した後、窒素ガス中で、600℃に5分間保持するろう付加熱を行った後、JISZ2201による引張試験をおこない、引張強さ160Mpa以上を○と評価した。

表1

No.		皮材組成				ろう付後強度	圧着性
		Mg	Si	Mn	Zn		
実施例	1	0.52	0.71	0.89	2.26	○	○
	2	0.50	0.81	0.91	2.13	○	○
	3	0.39	0.64	0.51	2.82	○	○
	4	0.59	0.66	0.49	2.60	○	○
	5	0.7	1.2	1.2	2.5	○	○
	6	0.3	0.5	0.4	1.5	○	○
	7	0.3	1.2	1.2	0.3	○	○

	8	0.56	0.68	0.51	3.82	○	○
	9	0.6	0.7	0.5	6.0	○	○
	10	0.5	0.85	1.0	-	○	○
	11	0.6	0.7	0.5	7.0	○	△

No.		皮材組成				ろう付後強度	圧着性
		Mg	Si	Mn	Zn		
比較例	12	2.20	0.06	0.00	1.5	○	×
	13	0.53	0.02	0.00	1.34	×	○
	14	2.20	0.06	0.00	1.5	○	×
	15	0.53	0.02	0.00	1.34	×	○
	16	0.3	0.4	0.4	1.5	×	○
	17	0.7	0.4	1.2	1.5	×	○～△
	18	0.2	1.2	1.2	1.5	×	○
	19	0.7	1.2	0.3	1.5	×	○～△
	20	0.8	0.5	0.4	0.5	○	×
	21	0.5	2.0	0.4	1.5	試験片製作 不可	×
	22	0.5	1.0	1.4	0.5	162○	×

この表1に示すように、実施例1乃至11のアルミニウムブレージングシートは、皮材の成分が本発明の特許請求の範囲内であるので、良好なクラッド圧着性
 5 とうろう付後強度が得られた。これに対し、比較例12、14、20はMg含有量
 が高いため、圧着性が劣っていた。比較例13、15はMn含有量が低すぎるた
 めに、満足なろう付後強度が得られなかった。比較例16、17はSi含有量が
 低すぎるために、比較例18、19はMg含有量が低すぎるために、いずれも満

足なろう付後強度が得られなかった。比較例 2 1 は S i 含有量が高すぎるために、圧延加工性が悪く、試験片の製作自体ができなかった。比較例 2 2 は M n 含有量が高すぎるために、圧延時に割れが発生し、試験片の制作自体ができなかった。

請 求 の 範 囲

1. アルミニウム合金からなる芯材と、この芯材の少なくとも片面にクラッドされ前記芯材よりも電位が卑なアルミニウム合金からなる皮材と、を有するアルミニウムブレイジングシートにおいて、前記皮材は、Mg : 0.4乃至0.7質量%、Si : 0.5乃至1.5質量%、Mn : 0.4乃至1.2質量%を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなるアルミニウム合金であることを特徴とするアルミニウムブレイジングシート。
- 2 前記皮材のアルミニウム合金は、更にZn : 6質量%以下を含有することを特徴とする請求項1に記載のアルミニウムブレイジングシート。
- 3 前記皮材は前記芯材の片面にクラッドされており、前記芯材の他面には、ろう材が積層されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルミニウムブレイジングシート。
- 4 前記皮材のアルミニウム合金のSi含有量が、0.6乃至0.9質量%であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のアルミニウムブレイジングシート。
- 5 前記皮材のアルミニウム合金のMn含有量が、0.6乃至1.0質量%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のアルミニウムブレイジングシート。
- 6 前記芯材は、Si : 0.3乃至0.7質量%、Mn : 0.6乃至1.2質量%、Cu : 0.5乃至1.0質量%を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のアルミニウムブレイジングシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C21/00, B32B15/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C21/00-21/18, B32B15/01, B23K35/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2003-293063 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0017], [0018] (Family: none)	1-6
A	JP 7-278710 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 9-95749 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 December, 2003 (18.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12350

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5011547 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO), 30 April, 1991 (30.04.91), Claims & JP 2-175093 A	1-6
A	EP 556798 A1 (SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES LTD.), 25 August, 1993 (25.08.93), Claims & US 5292595 A & JP 5-230575 A	1-6
A	JP 2001-179482 A (Shinko Arukoa Yuso Kizai Kabushiki Kaisha), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2001-170794 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 6-184687 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 6-184686 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 21/00, B32B 15/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 21/00-21/18, B32B 15/01, B23K35/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	JP 2003-293063 A (株式会社神戸製鋼所) 2003.10.15, 特許請求の範囲, 【0017】, 【0018】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-278710 A (古川電気工業株式会社) 1995.10.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-95749 A (古川電気工業株式会社) 1997.04.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅



4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5011547 A (KABUSIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 1 991. 04. 30, 請求の範囲 & JP 2-175093 A	1-6
A	EP 556798 A1 (SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES LI MITED) 1993. 08. 25, 請求の範囲 & US 52925 95 A & JP 5-230575 A	1-6
A	JP 2001-179482 A (神鋼アルコア輸送機材株式会 社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-170794 A (住友軽金属工業株式会社) 2 001. 06. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-184687 A (三菱アルミニウム株式会社) 199 4. 07. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-184686 A (三菱アルミニウム株式会社) 199 4. 07. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6